

З. Я. Гнатів, Т. О. Ворончак, А. М. Рипка, І. Є. Никулишин, З. Г. Піх
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ АРОМАТИЧНО-ТЕРПЕНОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

© Гнатів З. Я., Ворончак Т. О., Рипка А. М., Никулишин І. Є., Піх З. Г., 2014

Досліджено процес коолігомеризації ароматичних вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива та терпенових вуглеводнів скипидару у присутності каталізаторів різної природи. Порівняно фізико-хімічні характеристики ароматично-терпенових смол (АрТС), одержаних у їх присутності.

Ключові слова: каталітична коолігомеризація, каталізатор, вуглеводнева фракція, ароматично терпенові смоли.

Cooligomerization of unsaturated hydrocarbons of C_9 fraction of diesel fuel pyrolysis liquid products and terpenic hydrocarbons of turpentine has been studied using catalysts of different nature. Physical-chemical properties of the aromatic-terpenic resins obtained with these catalysts have been compared.

Key words: catalytic cooligomerization, catalyst, hydrocarbon fraction, aromatic-terpenic resins.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Україна є однією з небагатьох держав, що має великі запаси хвойної деревини. Одним з цінних продуктів, що добувається з хвойних рослин, є скипидар. Протягом довгого часу скипидар розглядали переважно як розчинник для лакофарбових матеріалів. Однак, по мірі розвитку хімічних знань про компоненти скипидару і появи нових технологічних можливостей, почали проводити дослідження з використання індивідуальних сполук як повноцінної і багатообіцяючої сировини для хімічної промисловості. Скипидар є сумішшю терпенових вуглеводнів, котрі мають підвищену реакційну здатність. Присутність в структурі терпенових вуглеводнів подвійних зв'язків та місткових циклічних структур визначають їх хімічну реакційну здатність: вони вступають у реакцію приєднання, алкілування, ізомеризації, полімеризації та ін. [1, 2]. Враховуючи хімічні властивості скипидару, на його основі можна отримати низку екологічно чистих продуктів, що користуються підвищеним попитом як на внутрішньому, так і на зовнішньому ринку. Одним з таких продуктів є політерпени [3, 4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Політерпени одержують шляхом каталітичної коолігомеризації як індивідуальних терпенів (α - і β - піненів, дипентену), так і їх суміші. Вони мають різну температуру розм'якшення і мають цінні властивості: хорошу розчинність у бензині, бензолі, толуолі та багатьох інших розчинниках, хорошу сумісність з поліетиленом і каучуком, високі діелектричні властивості, нетоксичність, морозо-, світло-, термостійкість, нелетючість і хімічну інертність.

Основна галузь застосування політерпенових смол – різноманітні адгезиви, в яких вони надають клейкості основному полімеру (натуральному або синтетичному каучуку, поліетилену). Особливо широко використовують полімери терпенів у клеях, чутливих до тиску (клейових стрічках) і у клеях-розплавах. Клеї – розплави є однорідними багатокомпонентними продуктами,

що випускаються у вигляді таблеток, гранул, порошків тощо. Під час нагрівання клеї-розплави стають рідкими і клейкими, а у разі охолодження затвердівають. Перевагою клеїв-розплавів є: висока швидкість склеювання, відсутність розчинників, низька займистість і нетоксичність. Крім того, вони у разі затвердіння не виділяють летких речовин, швидко схоплюються, не текучі в холодному стані, стійкі до окислення і дії води, водяної пари і різних масел.

Останнім часом великого значення набуло отримання смол коолімеризацією терпенів з вуглеводнями різних класів, оскільки вони мають покращені характеристики, що дозволяє збільшити спектр використання таких продуктів. До таких досліджень можна зарахувати коолігомеризацію терпенів з ароматичними вуглеводнями, що є у великій кількості (близько 56 %) у побічному продукті піролізу дизельного палива – фракції C₉. Попередньо проведені дослідження коолігомеризації мономерів фракції C₉ та скипидару дали можливість встановити оптимальні умови процесу, зокрема: температура – 353 К, тривалість процесу – 3 год, оптимальна концентрація каталізатора – 3.0 % мас. у перерахунку на вихідну сировину [5]. Як каталізатор процесу використовували гомогенний каталізатор Фріделя-Крафтса – каталітичний комплекс на основі хлориду алюмінію, з кокаталізатором (етилацетат (ЕА)) у середовищі ксилолу (КС), молярне співвідношення якого становить AlCl₃: ЕА: КС = 1:0.5:2. Попередньо встановлене співвідношення компонентів у вихідній реакційній суміші, за якого отримана смола має найкращі фізико-хімічні показники, становить Скипидар: Фр C₉ = 10:90.

Заслужують уваги також дослідження перебігу процесу у присутності каталізаторів типу, зокрема, відмінного за фізичним станом та механізмом дії.

Мета роботи. Дослідження процесу коолігомеризації ароматичних вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива та терпенових вуглеводнів скипидару у присутності каталізаторів різної природи та порівняння фізико-хімічних характеристик ароматично-терпенових смол (АрТС), одержаних у їх присутності.

Обговорення результатів. Як сировину використовували фракцію C₉ (джерело ароматичних мономерів) – побічний продукт піролізу дизельного палива. Основними ненасиченими мономерами фракції є: стирол (18,93 % мас), алілбензол (0,86 % мас), α-метилстирол (1,97 % мас), вінілтолуол (8,13 % мас), дициклопентадієн (17,78 % мас), інден (1,93 % мас). Як джерело терпенових вуглеводнів була використана терпенова олія – скипидар, добута з живиці при дистиляції з парою або у вакуумі з вмістом у ній ненасичених терпенових мономерів, зокрема: α-пінену (60-70 % мас.) та Δ³-карену (10-18 % мас.).

Коолігомеризацію фракції C₉ та скипидару проводили в тригорлому термостатованому реакторі, обладнаному мішалкою, крапельною лійкою, зворотним холодильником та барботером інертного газу – аргону. У колбу завантажували розраховану кількість гетерогенного каталізатора. Після цього додавали необхідну кількість фракції C₉. Реакційну суміш термостатували до досягнення температури реакції. Термостатування здійснювали за допомогою помещення реактора в термостат, заповнений гліцерином.

У разі проведення гомогенно-каталітичної коолігомеризації, розраховану кількість каталітичного комплексу додавали до реакційної суміші через крапельну лійку при досягненні температури коолігомеризації. Процес відбувався за постійного інтенсивного перемішування в середовищі аргону.

Після закінчення реакції коолігомеризації проводили дезактивацію каталізатора та відмивання продуктів його розкладу. У разі використання гетерогенних каталізаторів, останні відділяли від коолігомеризату шляхом вакуум-фільтрації за допомогою колби Бунзена, лійки Бюхнера та фільтрувального паперу.

Виділення твердих смол з коолігомеризату здійснювали, проводячи атмосферну (тиск 0,11 МПа) та вакуумну (залишковий тиск 3–4 кПа) дистиляцію останнього в атмосфері сухого та чистого аргону.

У роботі наведені результати проведених досліджень закономірностей перебігу коолігомеризації ненасичених ароматичних вуглеводнів фракції C_9 та терпенових вуглеводнів скипидару з використанням гомогенного каталітичного комплексу на основі хлориду алюмінію, а також хлориду титану. Результати досліджень наведені на рис. 1–4.

Попри свою високу ефективність, завдяки хорошій реакційній здатності та легкому змішуванню каталізаторів з коолігомерною системою під час одержання полімерних матеріалів із олефінівмісних фракцій, гомогенні каталізатори мають і недоліки: по завершенню процесу коолігомеризації гомогенний каталізатор має бути нейтралізований та відділений від продукту, а це спричиняє проблему виникнення і утилізації стічних вод. Тому, з метою усунення цих недоліків для порівняння проведено дослідження процесу у присутності гетерогенного каталізатора – активованого монтморилоніту. Такий вибір був здійснений на основі попередньо проведених досліджень, в яких ця речовина була найефективнішою у процесі олігомеризації ненасичених мономерів фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива [6].

Гомогенно-каталітичну коолігомеризацію здійснювали у присутності каталітичного комплексу $AlCl_3$: EA: KC (з молярним співвідношенням компонентів відповідно 1:0,5:2). Слід зазначити, що компоненти каталітичного комплексу не утворюють однорідного розчину, а скоріше емульсію хлориду алюмінію з рештою компонентів. Проте утворений продукт перебуває у рідкому стані і для зручності прийнято називати його гомогенним.

Для порівняння гомогенно- та гетерогенно-каталітичного методів утворення ароматично-терпенових коолігомерів, обидва процеси здійснювали за аналогічних вищевказаних оптимальних умов.

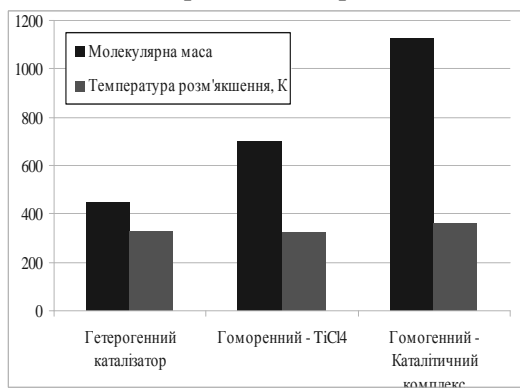


Рис. 3. Діаграма молекулярної маси та температури розм'якшення $ArTC$, одержаних у присутності гетерогенного каталізатора та гомогенних каталізаторів ($TiCl_4$ та каталітичного комплексу)

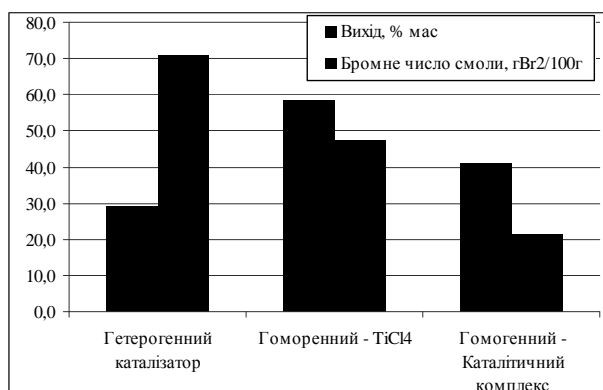


Рис. 1. Діаграма виходу та бромного числа $ArTC$, одержаних у присутності гетерогенного каталізатора та гомогенних каталізаторів ($TiCl_4$ та каталітичного комплексу)

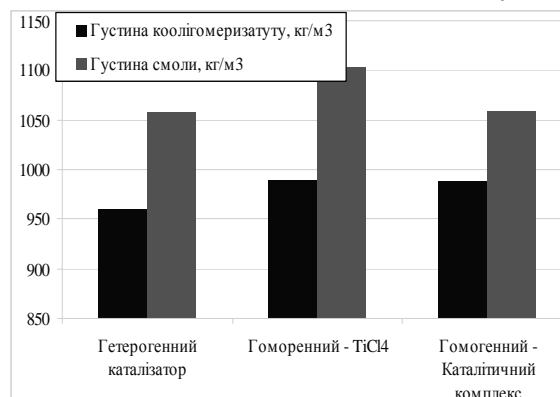


Рис. 2. Діаграма густини коолігомеризату та $ArTC$, одержаних у присутності гетерогенного каталізатора та гомогенних каталізаторів ($TiCl_4$ та каталітичного комплексу)

Як каталізатор гетерогенно-каталітичної коолігомеризації використовували активований монтморилоніт у концентрації $S_k = 15$ % мас.

Аналізуючи одержані результати, бачимо, що ароматичні смоли, отримані у присутності гомогенних та гетерогенних каталізаторів мають кардинально-різні фізико-хімічні властивості, що дозволить застосування цих смол у різних галузях промисловості. Так, продукти, одержані у

присутності гомогенних каталізаторів, мають високі виходи (58,4 % мас для $TiCl_4$ та 41,1 % мас для каталітичного комплексу), густину коолігомеризату (990 кг/м^3 та 988 кг/м^3 відповідно) та густину смоли (1103 кг/м^3 та 1060 кг/м^3). Аналізуючи одержані характеристики, доходимо висновку, що ця смола добре підходить для застосування в якості модифікатора бітумної сировини. Для використання смоли у лакофарбовій промисловості мають бути забезпечені показники температури розм'якшення та кольору смоли.

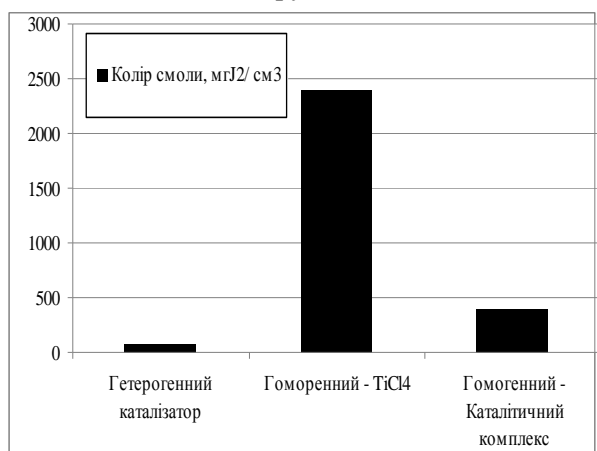


Рис. 4. Діаграма показника кольору АрТС, одержаних у присутності гетерогенного каталізатора та гомогенних каталізаторів ($TiCl_4$ та каталітичного комплексу)

Оскільки умови досліджень, зокрема, тривалість та температура цього процесу відрізняються від попередньо розглянутого синтезу АрТС, доцільним було, для порівняння, проведення коолігомеризації за оптимальних для цього каталізатора умов. Результати отриманих даних наведено у таблиці.

Вихід та характеристики АрТС, одержаних коолігомеризацією ненасичених мономерів фракції C_9 та терпенових вуглеводнів скипидару у присутності гетерогенного каталізатора за різних умов процесу (гетерогенний каталізатор – активований монтморилоніт)

№ з/п	Умови синтезу, вихід, показники АрТС	Умови (I)	Умови (II)
	Співвідношення компонентів, % мас: – фракція C_9 – скипидар	90 10	90 10
1.	Температура коолігомеризації, К	393	353
2.	Тривалість коолігомеризації, год	1	3
3.	Концентрація каталізатора, % мас	15	15
4.	Вихід, % мас	30,0	29,0
5.	Густина коолігомеризату, кг/м^3	967	961
6.	Густина смоли, кг/м^3	1066	1058
7.	Бромне число, г $Br_2/100 \text{ г}$	64,1	70,8
8.	Колір, $\text{мг J}_2/100 \text{ см}^3$	120	70
9.	Молекулярна маса	595	450
10.	Температура розм'якшення, К	333	326

З таблиці бачимо, що, підвищивши температуру процесу на 40 К та скоротивши час коолігомеризації на 2 год, отримаємо близькі значення густини коолігомеризату (967 кг/м^3 та 961 кг/м^3), виходу (30,0 % мас та 29,0 % мас), густину смоли (1066 кг/м^3 та 1058 кг/м^3) і бромного числа АрТС (64,1 г $Br_2/100 \text{ г}$ та 70,8 г $Br_2/100 \text{ г}$). Смола, отримана в оптимальних умовах, має

вищий показник молекулярної маси (595) та температури розм'якшення (333К). Хоча, ароматично-терпенова смола, одержана в оптимальних умовах є темнішою, проте її показник кольору (120 мг J₂/100 см³) задовольняє вимогу ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну. Зважаючи на вищенаведене, робимо висновок, що АрТС доцільніше отримувати в умовах, що є оптимальними для одержання смоли з фракції (температура – 393 К, тривалість 1 год та концентрація каталізатора – 15 % мас).

Висновки. У результаті досліджень процесу коолігомеризації ароматичних вуглеводнів фракції С₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива та терпенових вуглеводнів скипидару використано каталізатори різної природи, зокрема гомогенні – хлорид титану та каталітичний комплекс на основі хлориду алюмінію та гетерогенний – активований монтморилоніт. Встановлено, що для одержання темних смол, які використовують як модифікуючі домішку бітумних покриттів, доцільно використовувати смоли, одержані у присутності гомогенних каталізаторів. Світлі смоли, що можуть бути заміниками у лакофарбовій промисловості, були отримані у присутності гетерогенного каталізатора.

1. *Состояние и перспективы развития производства канифоли и скипидара / П. П. Поляков // Химия древесины. – 1983. – № 4. – С. 5 – 11.* 2. *Продукты на основе канифоли и скипидара / Г. В. Бронникова, В. Я. Падерин, А. И. Седельников // Лесохимия и подсочка: Обзор, информ. – М.: ВНИПИЭИлеспром. – 1984. – Вып.2. – С.39 – 56.* 3. *О природе кислородсодержащих соединений, входящих в состав скипидаров / И. И. Бардышев, А.ИТ.Перцовский // Синтетические продукты из канифоли и скипидара: Тр. II Всесоюз. науч. техн. совещ. – Горький, 1970. – С. 70–82.* 4. *Обзор производства и применения для адгезивов клейких смол на основе терпеновых углеводородов / Е. Т. Нестерова, Е. Б. Старостина // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1979. – 4 с.* 5. *Synteza zywic alifatyczno-terpentynowych / I. Nykulyshyn, A. Rypka, Z. Pich, W. Urbaniak // Recykling, 05 – Poznan, 2009. – 3–23.* 6. *Heterogeneous oligomerization catalysts: properties and efficiency / I. Nykulyshyn, T. Voronchak, Z. Pikh, A. Rypka // Central European Journal of Chemistry. – 2012 – Vol. 10, Number 6. – P. 1830–1841. DOI 10.2478/s11532-012-0107-1.*